

Leninskii pr. 49, Moscow, 119991, Russia, symp@imet.ac.ru

²⁾Research Institute of Advanced Materials and Technologies

Malaya Pionerskaya st. 12, Moscow, 115054, Russia, bondarenko_gg@rambler.ru

³⁾National Research University Higher School of Economics,

Myasnitskaya st. 20, 101000, Moscow, Russia, gbondarenko@hse.ru

⁴⁾P.N. Lebedev Physical Institute, RAS, Leninskii pr. 53, Moscow, 119991, subzerno@gmail.com

The paper explored the possibility of obtaining coatings in the interior cavity of thin Cu tubes on the plasma focus devices. A special feature of such devices is the generation of thin plasma jets of high power. It has been shown the fundamental possibility of receiving protective coating in tubes (Cu) due to the erosion of the anode material (Cu, W). Coating was carried out under the influence of the impulse ($\tau < 0.1 \mu s$) argon and deuterium plasma. Coating is a composite material with complex composition, containing the chemical elements, such as Cu, O₂, C, W, Fe, Ni. It has been achieved a high value of strength for the coating obtained by processing of the inner cavity Cu tube by Ar plasma in a magnetic field $B \leq 0.1$ T.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОПРОВОЛОК, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА

Д.Л. Загорский¹⁾, В.В. Коротков^{1, 2)}, С.А. Бедин^{1, 3)}, В.В. Артёмов¹⁾

¹⁾Институт кристаллографии РАН им. А.В. Шубникова РАН, Ленинский пр., 59, Москва, Россия, dzagorbskiy@gmail.com

²⁾Российский химико-технологический ун-т им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Россия

³⁾Московский педагогический государственный университет, Пироговская., д.1, стр.1, Москва, 119991, Россия, bserg5@gmail.com

В работе изучалась стабильность металлических нанопроволок, полученных из различных металлов методом матричного синтеза. Обсуждаются особенности нанопроволок, полученных при различных условиях синтеза. Приводятся данные по температурной и химической стойкости нанопроволок из меди и металлов группы железа.

Введение

Работа посвящена изучению одних наноматериалов (металлических нанопроволок, НП), полученных на основе других наноматериалов (полимерных трековых мембран). При этом трековые мембраны используются как матрицы в т.н. матричном синтезе металлических нанопроволок (вторичных структур) [1]. Суть метода матричного синтеза хорошо известна - это заполнение пор (трековых мембран) требуемым материалом (например, металлом) [2, 3]. Можно считать, что применение трековых матриц для получения нанопроволок является третьим по счёту использованием полимерных плёнок в этой области - после детектирования микрочастиц (трековые детекторы) и тонкой фильтрации (ядерные фильтры).

Стоит отметить, что, начиная с ранних работ, исследовалась стабильность исходных треков в полимерной матрице - известно, что она зависит от ряда факторов, например, от температуры. Вопросу «залечивания» треков в полимере при нагреве посвящён ряд работ, см., например, [4].

Что касается НП, то их важнейшей характеристикой также является стабильность. Последняя определяет как повторяемость экспериментов, так и эксплуатационные характеристики получаемых структур. Ясно, что по сравнению с объёмным материалом у НП сильно увеличен вклад поверхности. «Энергетика» поверхности (а, следовательно, и стабильность) НП будет зависеть и от условий облучения и травления, и от условий

электроосаждения. Высокое аспектное отношение также может влиять и на активность, и на стойкость таких структур. Вместе с тем анализ литературы показывает, что стабильность НП ранее практически не изучалась. Изучению этого вопроса и посвящена данная работа.

Методы получения и исследования НП

В работе были исследованы НП из меди и металлов группы железа-никеля, кобальта, железа. Получение НП проводилось стандартным методом электроосаждения из растворов солей соответствующих металлов с добавками. Получение НП из металлов группы железа описаны в наших работах [5, 6]. Микроскопическое исследование полученных НП проводилось на микроскопах JEOL и Philips 505 (с микроанализатором). Исследование НП осуществлялось непосредственно после получения.

Особенности НП, полученных при различных условиях роста

Электронномикроскопические изображения выращенных НП приведены на рис. 1, 2.

Анализ этих изображений позволяет сделать некоторые выводы.

1. Измеренный диаметр НП в ряде случаев был заметно больше, чем диаметр пор ростовой матрицы. Это можно объяснить тем, что растущий металл может сжимать полимер. Различие особенно заметно для НП малых и средних диа-

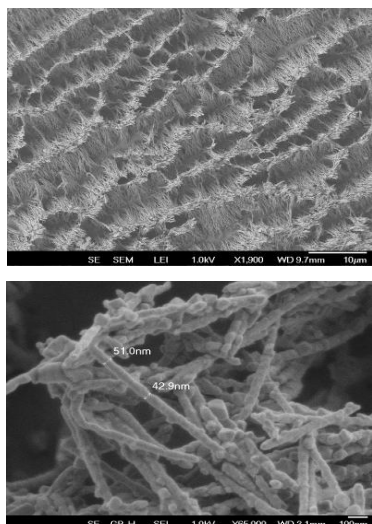


Рис. 1. Сверху- демонстрация эффекта «слипания», внизу- неоднородность НП по диаметру.

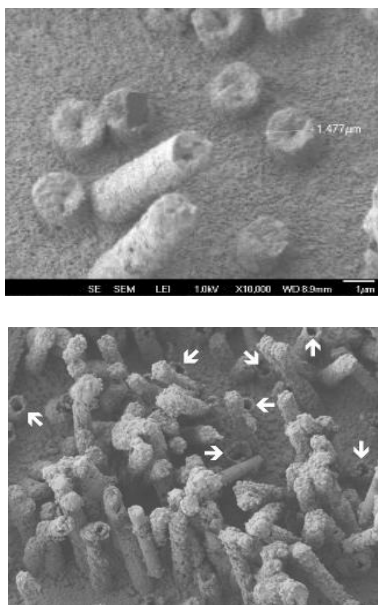


Рис. 2. Полые НП, полученные при высоких скоростях роста. Стрелками показаны полости.

метров.

2. НП малых диаметров (100 нм и менее) имеют ярко выраженную тенденцию к слипанию. Эффект этот, обнаруженный первоначально для НП из магнитных металлов, также наблюдался и для медных НП. Можно предположить, что соединение, слипание проволок происходит не из-за их магнитного взаимодействия, а из-за поверхностного натяжения (либо электролита, травителя или промывочной воды).

3. Обнаружено, что получаемые НП неоднородны по диаметру - наблюдается образование «перетяжек», чередующихся с «расширениями». Эффект этот проявляется при увеличении ростового напряжения для НП малого диаметра (60-100 нм).

4. Для НП больших диаметров (0.7 – 1 мкм) эффект изменения диаметра по длине не обна-

ружен. В то же время показано, что для НП этих размеров повышение напряжения роста может в ряде случаев приводить к формированию полых НП.

Таким образом, и для пор малого диаметра, и для пор большого диаметра повышение ростового напряжения ведёт по сути к повышению дефектности растущей нанопроволоки.

Стабильность НП на воздухе

В работе изучались НП из меди, кобальта и железа. Показано, что НП из железа обладают наименьшей стабильностью при гальваническом осаждении, требовался специальный подбор режимов для предотвращения окисления ионов двухвалентного железа в трёхвалентное железо. Из всех готовых образцов железные образцы проявляют наименьшую стабильность. Показано, что в течение нескольких дней появляются признаки их окисления. В то же время показано, что те же образцы, находящиеся в полимерной матрице, не подвергаются окислению в течение нескольких месяцев - очевидно, это свидетельствует о защитных свойствах окружающего полимера. Последний, по-видимому, находится в «растянутом» состоянии (см. выше).

Температурная стойкость НП

Нагрев в вакууме. Было показано, что все образцы являются термически стойкими в достаточно широком интервале температур при нагреве в вакууме или инертной атмосфере. Вместе с тем, при приближении к температуре плавления (медные НП, 1000° С) происходит заметная деградация образцов: наблюдаются отдельные согнувшиеся и сплавившиеся НП, кроме того, наблюдаются некоторые НП с оплавившимися концами, принявшими кристаллическую огранку (рис. 3).

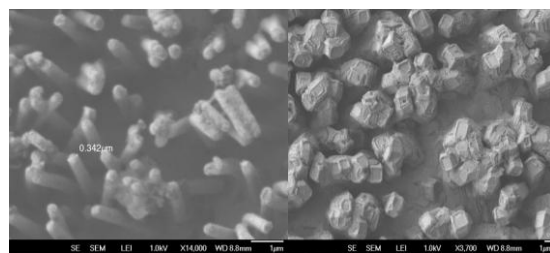


Рис. 3. Изгиб и оплавление НП с D=0,3 мкм (слева) и кристаллическая огранка НП с D= 0,7 мкм (справа).

Нагрев на воздухе. Нагрев проводился в муфельной печи (температура 470-490°С, время выдержки 30 минут). После нагрева образец темнел и становился хрупким. (Отметим, что эти внешние изменения для образца с НП были сильнее, чем для контрольного образца из массивной меди). Электронно-микроскопические исследования образца показали значительное изменение формы как НП, так и поверхности подложки.

Проведенный элементный анализ подтвердил наличие кислорода (20 ат.%) и углерода (ат.26%). Всё это свидетельствует о полной деградации образца за счёт взаимодействия с атмосферой.

Химическая стабильность НП

Изучение химической стойкости НП показало их достаточно высокую стабильность в растворах щелочи и значительно меньшую стойкость в кислотах.

Травление в щелочи. Устойчивость полученных массивов НП в щелочи весьма важна, т.к. щелочное травление обычно используют для их отделения от полимерной ростовой матрицы. Для эксперимента были взяты массивы медных НП с диаметром 60 нм, выращенные при двух напряжениях роста – 200 мВ и 400 мВ. Травление проводили в растворе щелочи (10N NaOH) при температуре 700°C в течение различного времени - 1 час, 2 часа и 4 часа. Показано, что заметная деградация (изменение формы и уменьшение диаметра) происходила только при самом длительном времени выдержки (4 часа).

Рентгеноструктурный элементный анализ показал присутствие кислорода, серы и хлора для образцов, выращенных при большем напряжении - возможно, что при большей скорости роста происходил «захват» этих элементов из ростового раствора.

При травлении в кислоте исследовалась стабильность медных НП. Ряд образцов с различными диаметрами НП (от 80 нм до 1 мкм) выращенные при различных напряжениях были помещены в кислоту. Использовался 3% раствор HCl (традиционно применяющийся для исследований стабильности в кислоте) при комнатной температуре. После выдержки в течение 60 часов все образцы необратимо деградировали - растворились полностью или частично. Вторая партия образцов выдерживалась при тех же условиях в течение 6 часов. После отмывки и сушки образцы исследовались на электронном микроскопе.

Обнаружено, что общая тенденция разрушения образцов практически не зависит от диаметров и условий выращивания массивов НП. Обна-

ружено, что выдержка в кислоте приводит к уменьшению диаметра, происходит «разъедание» НП, однако в последнем случае коррозия, разъедание подложки происходит в значительно большей степени!!! Рентгеновский элементный анализ показал присутствие кислорода, серы и хлора для образцов, выращенных при большем напряжении - возможно, что при большей скорости роста происходил «захват» этих элементов из ростового раствора.

Благодарности

Работа поддержана грантами РФФИ 13-08-01448 и 15-08-04949. Авторы выражают благодарность Т.И. Муравёвой (ИПМех РАН) за проведение части исследований на СЭМ и П.Ю. Апелю (ОИЯИ, г. Дубна) за предоставление образцов трековых мембран.

Список литературы

1. Мчедlishvili Б.В. и др. Трековые мембраны и вторичные структуры на их основе как наноматериалы. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 153-161.
2. Martin C.R. Nanomaterials—A Membrane-Based Synthetic Approach. // Science. 1994. V. 266. P. 1961-1966.
3. Chakarvarti S.K., Vetter J. Template synthesis. // Nucl. Instr. Meth. 1991. V. B 62. P. 109-114.
4. Виленский А.И., Гайнутдинов Р.В., Ларионов О.Г., Мчедlishvili Б.В. Фотосенсибилизация латентных треков в полимерах. // Журнал физической химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2278-2282.
5. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А. Особенности электроосаждения кобальта в микро- и наноразмерные поры в трековых мембранах // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. XIX. № 4. С. 23-28.
6. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Кругликов С.С., Загорский Д.Л., Сульянов С.Н., Бедин С.А. Электроосаждение металлов группы железа в поры трековых матриц для получения нанопроволок // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. XXIII. №1.

STABILITY STUDIES NANOWIRES OBTAINED ON THE BASIS OF TRACK MEMBRANES BY MATRIX SYNTHESIS

D.L. Zagorskiy¹⁾, V.V. Korotkov^{1, 2)}, S.A. Bedin^{1, 3)}, V.V. Artemov¹⁾

¹⁾Institute of Crystallography, Leninski prosp. 59, Moscow, Russia, dzagoprskiy@gmail.com

²⁾D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq. 9, Moscow, Russia

³⁾Moscow State Pedagogical University, M.Pirogovskaya, 1/1, Moscow, Russia, fnano@mpgu.edu

The stability of metallic nanowires obtained by technique of matrix synthesis was investigated. The influence of growing parameters (matrixes, regimes) on the parameters of nanowires was discussed. The obtained data on temperature and chemical stability of copper and iron-group metals were presented.